

19



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

11 Veröffentlichungsnummer:

0070 807  
A2

00/4-22804/A

12

# EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 82810306.9

51 Int. Cl.<sup>3</sup>: C 09 B 62/503, C 09 B 62/04,  
D 06 P 3/66

22 Anmeldetag: 15.07.82

30 Priorität: 21.07.81 CH 4765/81

71 Anmelder: CIBA-GEIGY AG, Patentabteilung Postfach,  
CH-4002 Basel (CH)

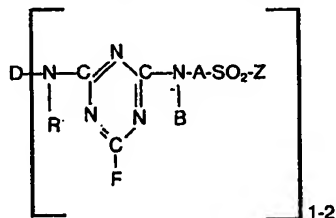
43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 26.01.83  
Patentblatt 83/4

64 Benannte Vertragsstaaten: CH DE FR GB LI

72 Erfinder: Seller, Herbert, Dr., Leimgrubenweg 60,  
CH-4125 Riehen (CH)

54 Reaktivfarbstoffe, deren Herstellung und Verwendung.

57



worin D der Rest eines organischen Farbstoffes der Anthra-  
chinon-, Phthalocyanin-, Formazan-, Azomethin-, Dioxazin-,  
Phenazin-, Triphenylmethan-, Xanten-, Thioxanthon-, Nitroaryl-,  
Naphthochinon-, Pyrenchinon- oder Perylentetracarbid-  
Reihe, R Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C<sub>1-4</sub>-  
Alkyl, A C<sub>2-6</sub>-Alkyl, Z β-Halogenäthyl oder Vinyl und B Wasser-  
stoff oder der Rest eines gegebenenfalls substituierten Kohlen-  
wasserstoffs ist, eignen sich zum Färben und Bedrucken  
cellulosehaltiger und stickstoffhaltiger Materialien.

EP 0 070 807 A2

ACTORUM AG

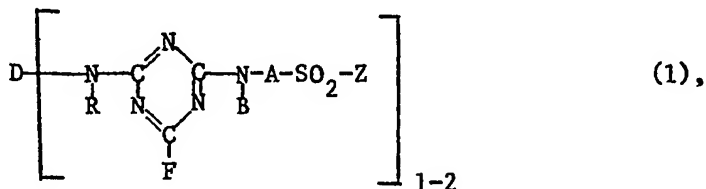
BEST AVAILABLE COPY

Reaktivfarbstoffe, deren Herstellung und Verwendung

Reaktivfarbstoffe werden in grossem Umfange für das Färben und Bedrucken von textilen Fasermaterialien eingesetzt. Obwohl heute eine grosse Anzahl von brauchbaren Reaktivfarbstoffen mit unterschiedlichen Eigenschaften und für verschiedene Anwendungsbereiche zur Verfügung steht, kann der erreichte technische Stand vielfach nicht voll befriedigen.

So ist häufig zu beobachten, dass der Fixiergrad nicht hoch genug ist, und zudem die Differenz zwischen Aufziehgrad und Fixiergrad zu gross ist (hoher Seifeverlust), so dass ein erheblicher Teil des Reaktivfarbstoffes für den Färbevorgang verloren geht. Die Bereitstellung von verbesserten Reaktivfarbstoffen ist somit erwünscht. Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, neue Reaktivfarbstoffe zu finden, die eine hohe Reaktivität besitzen, die aber den oben genannten Mangel nicht aufweisen, und die zudem besonders für das Auszieh färbeverfahren geeignet sind. Es hat sich gezeigt, dass die weiter unten definierten neuen Reaktivfarbstoffe die gestellte Aufgabe weitgehend erfüllen.

Gegenstand der Erfindung sind Reaktivfarbstoffe der Formel



Worin D der Rest eines organischen Farbstoffes der Anthrachinon-, Phthalocyanin-, Formazan-, Azomethin-, Dioxazin-, Phenazin-, Triphenylmethan-, Xanthen-, Thioxanthon-, Nitroaryl-, Naphthochinon-, Pyrenchinon- oder Perylentetracarbid-Reihe, R Wasserstoff oder gegebenen-

falls substituiertes  $C_{1-4}$ -Alkyl, A  $C_{2-6}$ -Alkylen, Z  $\beta$ -Halogenäthyl oder Vinyl und B Wasserstoff oder der Rest eines gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffs ist.

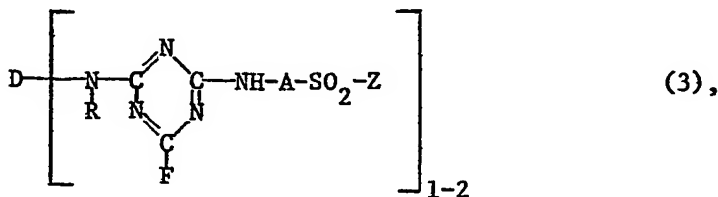
Bevorzugte Untergruppen der Reaktivfarbstoffe der Formel (1) sind

- a) Reaktivfarbstoffe der Formel (1), worin D, R, A und Z die unter Formel (1) angegebenen Bedeutungen haben, und B Wasserstoff oder  $C_{1-4}$ -Alkyl ist.
- b) Reaktivfarbstoffe der Formel (1), worin D, R, A und Z die unter Formel (1) angegebenen Bedeutungen haben, und B ein Rest der Formel



ist, worin A und Z die unter Formel (1) angegebenen Bedeutungen haben.

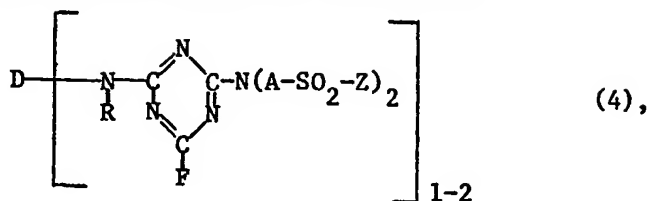
- c) Reaktivfarbstoffe der Formel (1), worin D, R, Z und B die unter Formel (1) angegebenen Bedeutungen haben, und A Aethylen ist.
- d) Reaktivfarbstoffe gemäss a), der Formel



worin D und Z die unter a) angegebenen Bedeutungen haben, R Wasserstoff, Methyl oder Aethyl und A  $C_{2-4}$ -Alkylen ist.

- e) Reaktivfarbstoff gemäss d), worin A Aethylen ist.

f) Reaktivfarbstoffe gemäss b), der Formel



worin D und Z die unter b) angegebenen Bedeutungen haben, R Wasserstoff, Methyl oder Aethyl, und A C<sub>2-4</sub>-Alkylen ist.

g) Reaktivfarbstoffe gemäss f), worin A Aethylen ist.

h) Reaktivfarbstoffe gemäss a) bis g), worin D der Rest eines Formazanfarbstoffes ist.

i) Reaktivfarbstoffe gemäss a) bis g), worin D der Rest eines Anthrachinon- oder Phthalocyaninfarbstoffes ist.

j) Reaktivfarbstoffe gemäss a) bis g), worin D der Rest eines Dioxazinfarbstoffes ist.

Der Rest D in Formel (1) kann in der üblichen Art substituiert sein, insbesondere enthält der Rest D eine oder mehrere Sulfonsäuregruppen.

Als Beispiele für weitere Substituenten am Rest D seien genannt Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Aethyl, Propyl, Isopropyl und Butyl, Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methoxy, Aethoxy, Propoxy, Isopropoxy und Butoxy, Acylamino-  
gruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Acetylamino und Propionyl-  
amino, Benzoylamino, Amino, Alkylamino mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Phenylamino, Alkoxycarbonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxy-  
rest, Nitro, Cyano, Trifluormethyl, Halogen, wie Fluor, Chlor und Brom, Sulfamoyl, Carbamoyl, Ureido, Hydroxy, Carboxy, Sulfomethyl und Sulfo.

Als Alkylrest kommt für R in Formel (1) ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest in Betracht, der auch substituiert sein kann, z.B. durch Halogen, Hydroxy, Cyan oder Sulfo. Als Beispiele für R seien genannt: Methyl, Aethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl,  $\beta$ -Chloräthyl,  $\beta$ -Hydroxyäthyl,  $\beta$ -Hydroxybutyl,  $\beta$ -Cyanäthyl und Sulfomethyl.

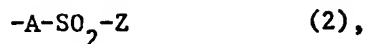
Als  $C_{2-6}$ -Alkylrest kommt für A in Formel (1) ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest in Betracht, z.B. Aethylen, n-Propylen, Isopropylen, n-Butylen, n-Pentylen und n-Hexylen. Bevorzugt ist der Aethylenrest.

Der Rest eines gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffs B ist z.B. ein Alkylrest, der geradkettig oder verzweigt ist, der vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweist, und der weitersubstituiert sein kann, z.B. durch Halogen, Hydroxy, Cyan, Alkoxy, Carboxy oder Sulfo, oder ein unsubstituierter Alkylrest mit 7 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein Cyclohexylrest, oder ein Phenylrest, der z.B. durch Methyl, Aethyl, Methoxy, Aethoxy, Chlor, Brom, Carboxy, Sulfo oder Sulfomethyl substituiert sein kann.

Als Beispiele für B seien die folgenden Substituenten genannt:

Methyl, Aethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, Hexyl, Nonyl, Dodecyl, Hexadecyl, Pentadecyl, Carboxymethyl,  $\beta$ -Carboxyäthyl,  $\beta$ -Carboxypropyl, Methoxycarbonylmethyl, Aethoxycarbonylmethyl,  $\beta$ -Methoxyäthyl,  $\beta$ -Aethoxyäthyl,  $\beta$ -Methoxypropyl,  $\beta$ -Chloräthyl,  $\gamma$ -Chlorpropyl,  $\gamma$ -Brompropyl, Sulfomethyl,  $\beta$ -Sulfoäthyl, Aminosulfonylmethyl,  $\beta$ -Sulfatoäthyl, Cyclohexyl, Phenyl, o-, m- oder p-Chlorphenyl, o-, m- oder p-Methylphenyl, p-Aethylphenyl, p-Methoxyphenyl, o-, m- oder p-Sulfophenyl, p-Carboxyphenyl und p-Sulfomethylphenyl. Bevorzugt sind unsubstituierte Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.

Insbesondere ist B Wasserstoff oder ein Rest der Formel



worin A und Z die unter Formel (1) angegebenen Bedeutungen haben.

Falls B ein Rest der Formel (2) ist, können die beiden Reste der Formel (2), welche an das Stickstoffatom des externen Restes in Formel (1) gebunden sind gleich oder verschieden sein. Vorzugsweise sind beide Reste der Formel (2) gleich.

Die Farbstoffe der Formel (1) sind faserreaktiv, da sie am Triazinrest mindestens eine Abgangsgruppe enthalten.

Unter faserreaktiven Verbindungen sind solche zu verstehen, die mit den Hydroxygruppen der Cellulose oder mit den Aminogruppen von natürlichen oder synthetischen Polyamiden unter Bildung kovalenter chemischer Bindungen zu reagieren vermögen.

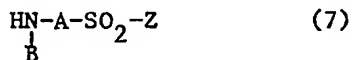
Die Herstellung der Reaktivfarbstoffe der Formel (1) ist dadurch gekennzeichnet, dass man organische Farbstoffe der Formel



oder Farbstoffvorprodukte mit mindestens einem Äquivalent 2,4,6-Tri-fluor-1,3,5-triazin der Formel



kondensiert, und das Kondensationsprodukt mit mindestens einem Äquivalent eines Amins der Formel



zu einem Reaktivfarbstoff der Formel (1) kondensiert, wobei D, R, A, Z und B in den Formeln (5) und (7) die unter Formel (1) angegebenen Bedeutungen haben, und dass man im Falle der Verwendung von Farbstoffvorprodukten, diese in die gewünschten Endfarbstoffe umwandelt.

Vorzugsweise verwendet man als Ausgangsstoffe Amine der Formel (7), worin A Äthylen ist.

Nach der Verfahrensvariante, bei welcher man von Farbstoffvorprodukten ausgeht, können die Farbstoffe der Formel (1), worin D der Rest eines aus zwei oder mehr als zwei Komponenten zusammengesetzten organischen Farbstoffes ist, in der Weise hergestellt werden, dass man eine Komponente des Farbstoffes der Formel (5), die eine  $\text{-NH-}$  Gruppe enthält,  $\text{R}$  und eine Verbindung der Formel (6) kondensiert, und in einer beliebigen Stufe des Verfahrens mit einem Amin der Formel (7) und mit der anderen (bzw. den übrigen) Komponente(n) des Farbstoffes der Formel (5) zu einem Reaktivfarbstoff der Formel (1) umsetzt.

Beispiele für derartige, aus zwei oder mehr als zwei Komponenten zusammengesetzte organische Farbstoffe sind: Formazan- und Azomethinfarbstoffe.

Farbstoffe, die zwei Reaktivreste enthalten, sind in der Weise herstellbar, dass man Farbstoffe der Formel (5), die in D weitere  $\text{-NH-}$  Gruppen enthalten, mit einer entsprechenden Menge des Acylierungs-  $\text{R}$  mittels der Formel (6) kondensiert, so dass zwei entsprechende Reste in das Farbstoffmolekül eingeführt werden, und dann mit einer entsprechenden Menge eines Amins der Formel (7) kondensiert.

Die als Ausgangsstoffe verwendeten Farbstoffe der Formel (5) können im Rest D wie weiter vorn beschrieben substituiert sein.

Bei dem im vorangehenden beschriebenen Verfahren können die einzelnen Verfahrensschritte in unterschiedlicher Reihenfolge, gegebenenfalls teilweise auch gleichzeitig ausgeführt werden. Dabei sind verschiedene Verfahrensvarianten möglich. Im allgemeinen führt man die Umsetzung schrittweise nacheinander aus, wobei die Reihenfolge der einfachen Reaktion zwischen den einzelnen Reaktionskomponenten frei gewählt werden kann.

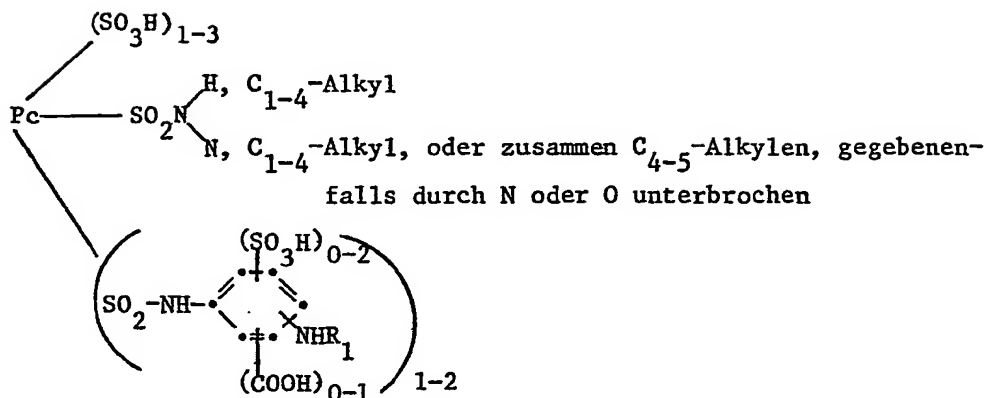
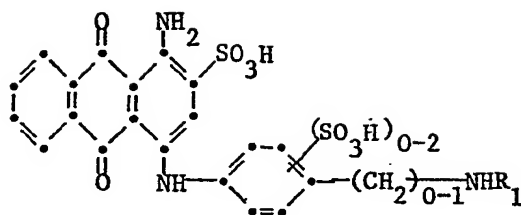
Geht man, wie weiter vorn beschrieben nicht von einem organischen Farbstoff der Formel (5) sondern von dessen Komponenten, aus, so wird die Zahl der möglichen Ausführungsvarianten (Reaktionsfolgen) noch grösser. Diese lassen sich aber aufgrund der gegebenen Beschreibung ohne weiters angeben.

Die Kondensation der Verbindungen der Formel (6) mit den organischen Farbstoffen der Formel (5) bzw. den eine  $\text{-NH-}$  Gruppe enthaltenden  
 $\text{R}$   
Komponenten erfolgen vorzugsweise in wässriger Lösung oder Suspension, bei niedriger Temperatur, vorzugsweise zwischen 0 und 5°C und bei schwach saurem, neutralem bis schwach alkalischem pH-Wert. Vorteilhaft wird der bei der Kondensation freiwerdende Fluorwasserstoff laufend durch Zugabe wässriger Alkalihydroxyde, -carbonate oder -bicarbonate neutralisiert.

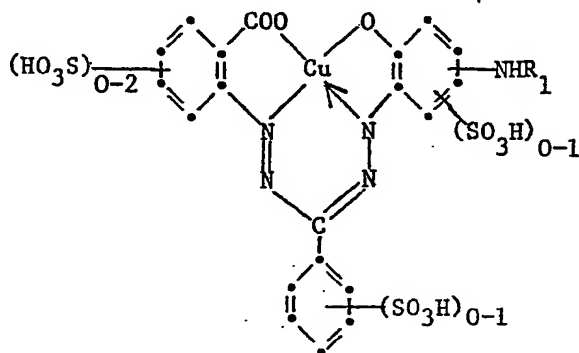
Für die weitere Umsetzung der so erhaltenen Difluortriazinfarbstoffe mit den Aminen der Formel (7) setzt man die Amine zweckmässigerweise in Form eines Salzes, bevorzugt in Form des Hydrochlorides, ein. Die Umsetzung wird bei Temperaturen etwa zwischen 5 und 40°, bevorzugt zwischen 5 und 25°, unter Zusatz säurebindender Mittel, bevorzugt Natriumcarbonat, in einem pH-Bereich von 2 bis 6,5, bevorzugt 5 bis 6,5 durchgeführt.

Als Farbstoffe der Formel (5) kommen besonders Farbstoffe der folgenden Strukturtypen in Betracht:

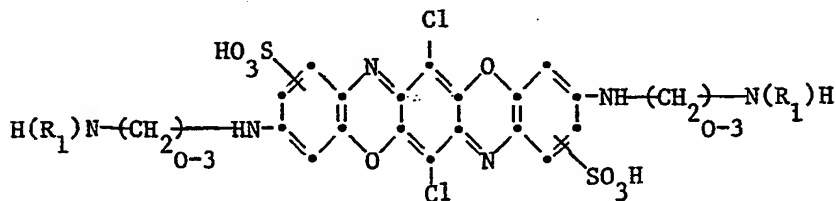




In dieser Formel steht Pc für den Cu- oder Ni-Phthalocyaninrest.  
Die Gesamtzahl der Substituenten am Pc-Gerüst ist dabei 4.



Die Farbstoffe der oben angegebenen Formeln können in den Alkyl- oder Arylresten weitersubstituiert sein, insbesondere durch die bei der Erläuterung von D in Formel (1) genannten Substituenten.



Beispiele für Amine der Formel (7) sind:

$\beta$ -( $\beta$ -Chloräthyl-sulfonyl)-äthyl-amin,  
 $\beta$ -( $\beta$ -Bromäthyl-sulfonyl)-äthyl-amin,  
 $\beta$ -Vinylsulfonyl-äthyl-amin,  
 $\gamma$ -( $\beta$ -Chloräthyl-sulfonyl)-propyl-amin,  
 $\alpha$ -( $\beta$ -Chloräthyl-sulfonyl)-isopropyl-amin,  
 $\delta$ -( $\beta$ -Chloräthyl-sulfonyl)-butyl-amin,  
 $\beta$ -( $\beta$ -Chloräthyl-sulfonyl)-isobutyl-amin,  
 $\xi$ -( $\beta$ -Chloräthyl-sulfonyl)-pentyl-amin,  
 $\beta$ -( $\beta$ -Chloräthyl-sulfonyl)-hexyl-amin,  
N-Methyl-N- $\beta$ -( $\beta$ -chloräthyl-sulfonyl)-äthyl-amin,  
N-Aethyl-N- $\beta$ -( $\beta$ -chloräthyl-sulfonyl)-äthyl-amin,  
N-Propyl-N- $\beta$ -( $\beta$ -chloräthyl-sulfonyl)-äthyl-amin,  
N-Butyl-N- $\beta$ -( $\beta$ -chloräthyl-sulfonyl)-äthyl-amin,  
N-Pentyl-N- $\beta$ -( $\beta$ -chloräthyl-sulfonyl)-äthyl-amin,  
N-Hexyl-N- $\beta$ -( $\beta$ -chloräthyl-sulfonyl)-äthyl-amin,  
N-Nonyl-N- $\beta$ -( $\beta$ -chloräthyl-sulfonyl)-äthyl-amin,  
N-Dodecyl-N- $\beta$ -( $\beta$ -chloräthyl-sulfonyl)-äthyl-amin,  
N-Hexadecyl-N- $\beta$ -( $\beta$ -chloräthyl-sulfonyl)-äthyl-amin,  
N-Octadecyl-N- $\beta$ -( $\beta$ -chloräthyl-sulfonyl)-äthyl-amin,  
N-Carboxymethyl-N- $\beta$ -( $\beta$ -bromäthyl-sulfonyl)-äthyl-amin,  
N-Sulfatomethyl-N- $\beta$ -( $\beta$ -chloräthyl-sulfonyl)-äthyl-amin,  
N- $\beta$ -Carboxyäthyl-N- $\gamma$ -( $\beta$ -chloräthyl-sulfonyl)-propyl-amin,  
N- $\beta$ -Sulfatoäthyl-N- $\gamma$ -( $\beta$ -chloräthyl-sulfonyl)-propyl-amin,  
N- $\beta$ -Sulfatoäthyl-N- $\delta$ -( $\beta$ -chloräthyl-sulfonyl)-butyl-amin,  
N- $\beta$ -Aethoxyäthyl-N- $\delta$ -( $\beta$ -chloräthyl-sulfonyl)-butyl-amin,  
N- $\gamma$ -Chlorpropyl-N- $\beta$ -( $\beta$ -chloräthyl-sulfonyl)-äthyl-amin,  
N-Phenyl-N- $\beta$ -( $\beta$ -chloräthyl-sulfonyl)-äthyl-amin,  
N-p-Chlorphenyl-N- $\beta$ -( $\beta$ -chloräthyl-sulfonyl)-äthyl-amin  
N-o-Methylphenyl-N- $\beta$ -( $\beta$ -chloräthyl-sulfonyl)-äthyl-amin,  
N-p-Methoxyphenyl-N- $\beta$ -( $\beta$ -chloräthyl-sulfonyl)-äthyl-amin,  
N-m-Sulfophenyl-N- $\beta$ -( $\beta$ -chloräthyl-sulfonyl)-äthyl-amin,  
N-p-Sulfophenyl-N- $\beta$ -( $\beta$ -chloräthyl-sulfonyl)-äthyl-amin,  
Bis-[ $\beta$ -( $\beta$ -chloräthyl-sulfonyl)-äthyl]-amin,

Bis- $[\beta-(\beta\text{-bromäthyl-sulfonyl})\text{-äthyl}]\text{-amin}$ ,  
Bis- $[\gamma-(\beta\text{-chloräthyl-sulfonyl})\text{-propyl}]\text{-amin}$ ,  
Bis- $[\delta-(\beta\text{-chloräthyl-sulfonyl})\text{-butyl}]\text{-amin}$ ,  
Bis- $(\beta\text{-vinyl-sulfonyl-äthyl})\text{-amin}$ .

Bevorzugt sind die Amine von niederem Molekulargewicht wie das  $\beta-(\beta\text{-Chloräthyl-sulfonyl})\text{-äthyl-amin}$  und sein N-Methylderivat. Bevorzugt ist ferner das Bis- $[\beta-(\beta\text{-chloräthyl-sulfonyl})\text{-äthyl}]\text{-amin}$ .

Die Reaktivfarbstoffe der Formel (1) eignen sich zum Färben und Bedrucken von verschiedensten Materialien, wie Seide, Leder, Wolle, Superpolyamidfasern und Superpolyamidurethanen, insbesondere aber cellulosehaltiger Materialien faseriger Struktur, wie Leinen, Zellstoff, regenerierte Cellulose und vor allem Baumwolle. Sie eignen sich sowohl für das Ausziehverfahren als auch zum Färben nach dem Foulardfärbeverfahren, wonach die Ware mit wässrigen und gegebenenfalls auch salzhaltigen Farbstofflösungen imprägniert wird, und die Farbstoffe nach einer Alkalibehandlung oder in Gegenwart von Alkali, gegebenenfalls unter Wärmeeinwirkung fixiert werden.

Die Reaktivfarbstoffe der Formel (1) zeichnen sich durch hohe Reaktivität und gutes Fixiervermögen aus. Sie können daher nach dem Ausziehfärbeverfahren bei niedrigen Färbetemperaturen eingesetzt werden und erfordern beim Padsteam-Verfahren nur kurze Dämpfzeiten. Sie ergeben Färbungen mit guten Nass- und Lichtechtheiten und hoher Farbstärke und bemerkenswert hoher Faser-Farbstoff-Bindungsstabilität, sowohl in saurem als auch in alkalischem Bereich.

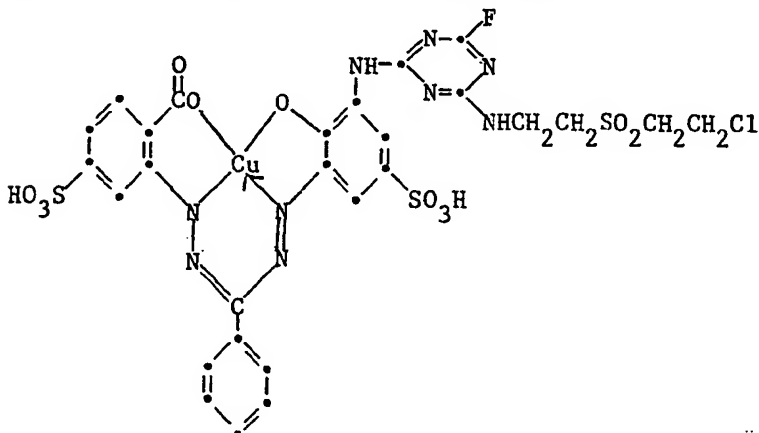
Die Reaktivfarbstoffe der Formel (1) eignen sich besonders zum Färben von Baumwolle nach dem Ausziehfärbeverfahren, wobei die Differenz zwischen Ausziehgrad und Fixiergrad bemerkenswert klein, d.h. der Seifeverlust sehr gering ist.

Die Reaktivfarbstoffe der Formel (1) eignen sich auch zum Druck, insbesondere auf Baumwolle, ebenso aber auch zum Bedrucken von stickstoffhaltigen Fasern, z.B. von Wolle, Seide oder Wolle enthaltenden Mischgeweben.

Es empfiehlt sich, die Färbungen und Drucke einem gründlichen Spülen mit kaltem und heissem Wasser, gegebenenfalls unter Zusatz eines dispergierend wirkenden und die Diffusion der nicht fixierten Anteile fördernden Mittels zu unterwerfen.

In den nachfolgenden Beispielen bedeuten die Teile Gewichtsteile, und die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben.

Beispiel 1: 29,7 g des Kupferkomplexes von N-(2-Carboxy-5-sulfo-phenyl)-N'-(2'-hydroxy-3'-amino-5'-sulfo-phenyl)-ms-phenyl-formazan werden in 500 ml Wasser neutral gelöst. Man kühlt durch Zugabe von Eis auf 0-5°C und tropft bei dieser Temperatur innert 30 Minuten 7,1 g 2,4,6-Trifluor-1,3,5-triazin zu, wobei man durch gleichzeitige Zugabe von 2N Natriumhydroxydlösung den pH-Wert der Reaktionsmischung bei 5 hält. Sobald chromatographisch kein Ausgangsfarbstoff mehr nachweisbar ist, werden 10,8 g  $\beta$ -( $\beta$ -Chloräthyl-sulfonyl)-äthyl-amin-hydrochlorid zugegeben. Unter ständigem Abstumpfen des freiwerdenden Fluorwasserstoffs mit 2N Natriumcarbonatlösung und Erhöhung der Temperatur auf 20°C wird ein pH-Wert von 5 eingehalten. Nach beendeter Reaktion wird der Farbstoff der Formel



durch Einstreuen von Natriumchlorid ausgesalzen, filtriert, getrocknet und gemahlen. Er stellt ein blaues Pulver dar und färbt Baumwolle wie Zellwolle in kräftigen blauen Tönen.

Blaue Farbstoffe mit ähnlichen Eigenschaften werden erhalten, wenn man die in der nachfolgenden Tabelle 1 in der Spalte 2 aufgeführten Formazanfarbstoffe gemäss den Angaben des Beispiels 1 mit 2,4,6-Tri-fluor-1,3,5-triazin und gleich anschliessend mit den in Spalte 3 genannten Aminen kondensiert.

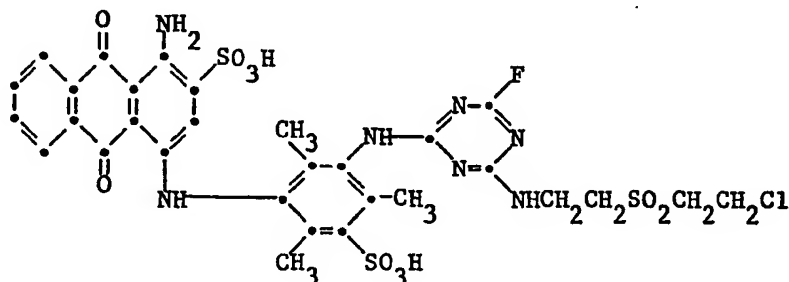
Tabelle 1:

No.	Aminoformazan	Cu-Komplex	Amin
2	N-(2-Carboxy-4-sulfophenyl)-N'-(2'-hydroxy-3'-amino-5'-sulfophenyl)-ms-phenyl-formazan		$\beta$ -( $\beta$ -Chloräthyl-sulfonyl)-äthyl-amin
3	N-(2-Carboxy-4-sulfophenyl)-N'-(2'-hydroxy-5'-amino-3'-sulfophenyl)-ms-phenyl-formazan		do.
4	N-(2-Carboxy-5-sulfophenyl)-N'-(2'-hydroxy-5'-amino-3'-sulfophenyl)-ms-(4"-sulfophenyl)-formazan		do.
5	N-(2-Carboxy-4-sulfophenyl)-N'-(2'-hydroxy-5'-amino-3'-sulfophenyl)-ms-(4"-sulfophenyl)-formazan		do.
6	N-(2-Carboxy-5-sulfophenyl)-N'-(2'-hydroxy-3'-amino-5'-sulfophenyl)-ms-(4"-methoxyphenyl)-formazan		do.
7	N-(2-Carboxy-4-sulfophenyl)-N'-(2'-hydroxy-3'-amino-5'-sulfophenyl)-ms-(2"-chlor-5"-sulfophenyl)-formazan		Bis-[ $\beta$ -( $\beta$ -chloräthyl-sulfonyl)-äthyl]-amin
8	N-(2-Carboxy-4-aminophenyl)-N'-(2'-hydroxy-3',5'-disulfonylphenyl)-ms-(3"-sulfophenyl)-formazan		$\beta$ -( $\beta$ -Chloräthyl-sulfonyl)-äthyl-amin
9	N-(2-Carboxy-4-aminophenyl)-N'-(2'-hydroxy-3',5'-disulfophenyl)-ms-(2"-sulfophenyl)-formazan		do.
10	N-(2-Carboxy-4-aminophenyl)-N'-(2'-hydroxy-5'-methylsulfonyl-3'-sulfophenyl)-ms-(2"-sulfophenyl)-formazan		do.
11	N-(2-Carboxy-5-sulfophenyl)-N'-(2'-hydroxy-3',5'-disulfophenyl)-ms-(3"-aminophenyl)-formazan		do.
12	N-(2-Carboxy-5-sulfophenyl)-N'-(2'-hydroxy-4'-methylsulfonyl-6'-sulfophenyl)-ms-(3"-aminophenyl)-formazan		do.

Tabelle 1: (Fortsetzung)

No.	Aminoformazan	Cu-Komplex	Amin
13	N-(2-Carboxy-4-aminophenyl)-N'-(2'-hydroxy-4'-sulfo-naphth-1'-yl)-ms-(2"-sulphophenyl)-formazan		$\beta$ -( $\beta$ -Chloräthyl-sulfonyl)-äthyl-amin
14	N-(2-Hydroxy-3-amino-5-sulphophenyl)-N'-(2'-hydroxy-4'-sulphophenyl)-ms-(2"-sulphophenyl)-formazan		do.
15	N-(2-Hydroxy-3-amino-5-sulphophenyl)-N'-(2'-hydroxy-3',5'-disulphophenyl)-ms-phenyl-formazan		do.
16	N-(2-Hydroxy-5-sulphophenyl)-N'-(2'-hydroxy-3',5'-disulphophenyl)-ms-(4"-aminophenyl)-formazan		do.
17	N-(2-Hydroxy-3-amino-5-sulphophenyl)-N'-(2'-hydroxy-3',5'-disulphophenyl)-ms-phenyl-formazan		Bis-[ $\beta$ -( $\beta$ -chloräthyl-sulfonyl)-äthyl]-amin
18	N-(2-Hydroxy-3-amino-5-sulphophenyl)-N'-(2'-hydroxy-3',5'-disulphophenyl)-ms-(4"-sulphophenyl)-formazan		$\beta$ -( $\beta$ -Chloräthyl-sulfonyl)-äthyl-amin
19	N-(2-Hydroxy-5-amino-3-sulphophenyl)-N'-(2',5'-disulphophenyl)-ms-phenyl-formazan		do.
20	N-(2-Hydroxy-4,6-disulphophenyl)-N'-(2',4'-disulphophenyl)-ms-(3"-aminophenyl)-formazan		do.
21	N-(2-Hydroxy-4-sulphophenyl)-N'-(4'-amino-2'-sulfo-phenyl)-ms-(4"-chlor-3"-sulphophenyl)-formazan		do.

Beispiel 22: 26,5 g 1-Amino-4-(2',4',6'-trimethyl-3'-aminophenyl-amino)-anthrachinon-2,5'-disulfonsäure werden bei 20°C in 500 ml Wasser neutral gelöst. Nach Abkühlen auf 0°C tropft man 7,1 g 2,4,6-Trifluor-1,3,5-triazin in 30 Minuten ein, wobei durch gleichzeitige Zugabe von 2N Natriumhydroxydlösung ein pH-Wert von 5 eingehalten wird. Sobald kein Ausgangsfarbstoff mehr nachweisbar ist, werden der Reaktionslösung 10,8 g  $\beta$ -( $\beta$ -Chloräthyl-sulfonyl)-äthyl-amin-hydrochlorid zugefügt. Man lässt die Temperatur auf 20°C ansteigen und neutralisiert den freiwerdenden Fluorwasserstoff mit 2N Natriumcarbonatlösung, indem man einen pH-Wert von 6 einhält. Nach beendeter Acylierung wird der Farbstoff der Formel



mit Kaliumchlorid ausgesalzen. Nach dem Absaugen, Trocknen und Mahlen erhält man ein blaues Farbstoffpulver, das sich in Wasser mit blauer Farbe löst und Baumwolle wie Zellwolle in brillanten blauen Tönen färbt.

Auf analoge Weise lassen sich durch Umsetzung der in Tabelle 2 angegebenen Anthrachinonkomponenten mit 2,4,6-Trifluor-1,3,5-triazin und Kondensation der erhaltenen Difluortriazinyl-Farbstoffe mit den in Spalte 3 aufgeführten Aminen weitere blaue Reaktivfarbstoffe herstellen.



Tabelle 2

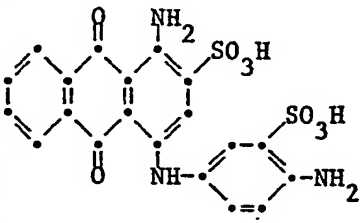
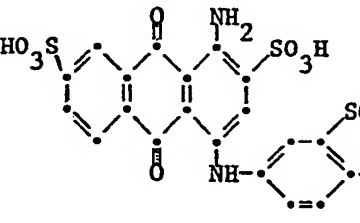
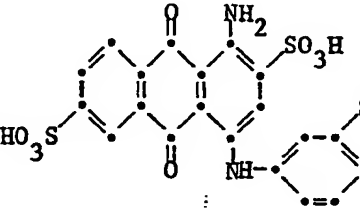
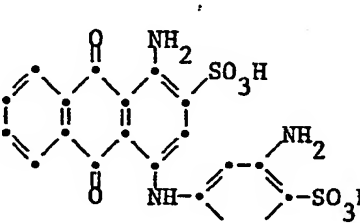
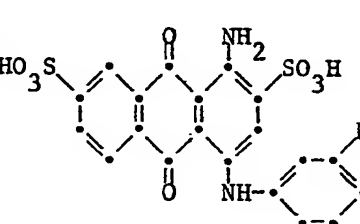
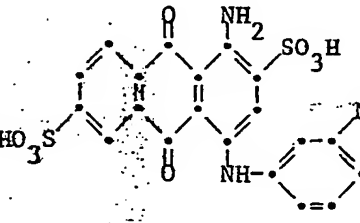
No	Anthrachinonkomponente	Amin
23		$\beta$ -( $\beta$ -Chloräthyl-sulfonyl)- äthyl-amin
24		do.
25		do.
26		do.
27		do.
28		do.

Tabelle 2 (Fortsetzung)

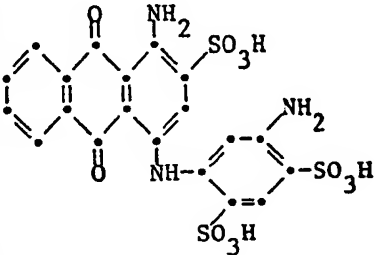
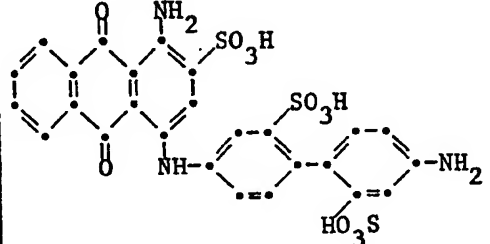
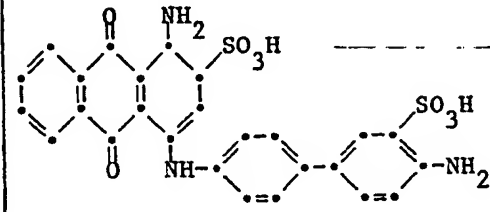
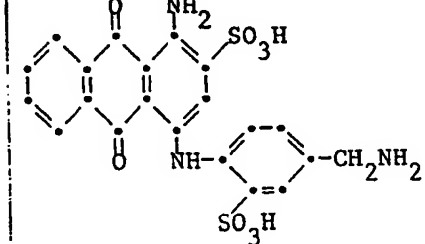
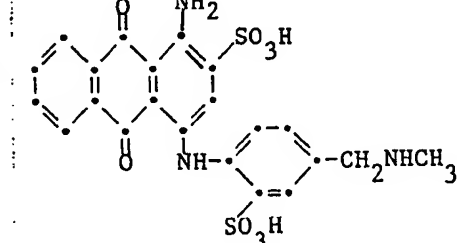
No.	Anthrachinonkomponente	Amin
29		Bis-[ $\beta$ -( $\beta$ -chloräthyl-sulfonyl)-äthyl]-amin
30		$\beta$ -( $\beta$ -Chloräthyl-sulfonyl)-äthyl-amin
31		do.
32		do.
33		do.

Tabelle (Fortsetzung)

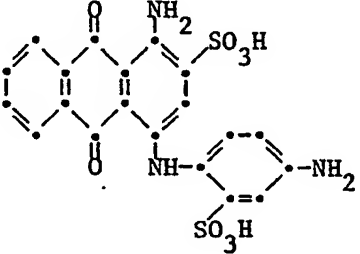
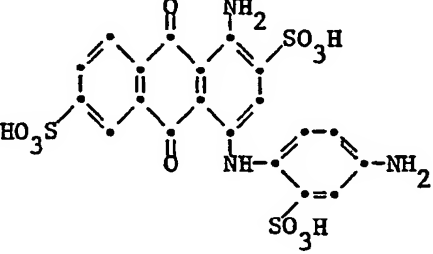
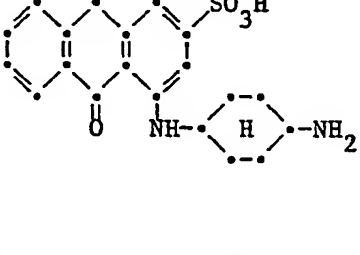
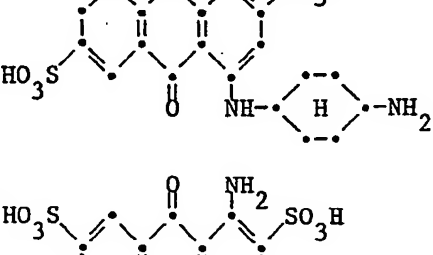
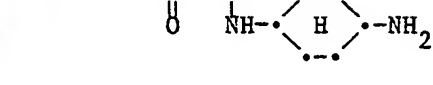
No.	Anthrachinonkomponente	Amin
34		$\beta$ -( $\beta$ -Chloräthyl-sulfonyl)- äthyl-amin
35		do.
36		do.
37		do.
38		do.

Tabelle 2 (Fortsetzung)

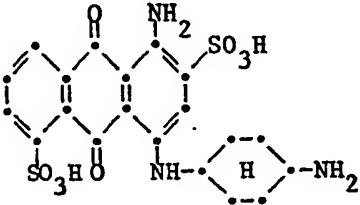
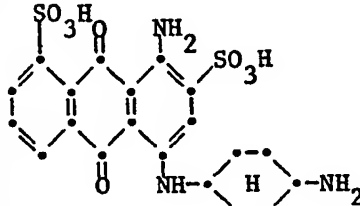
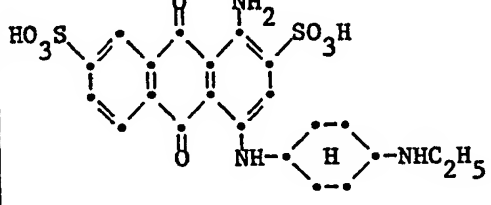
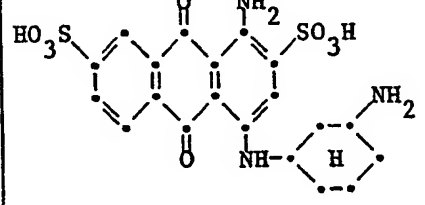
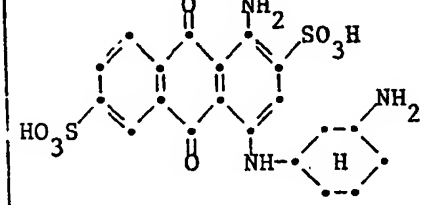
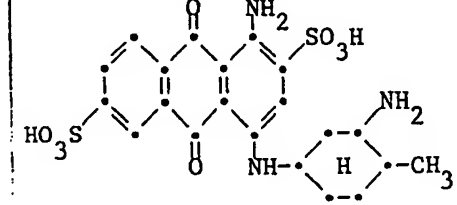
No.	Anthrachinonkomponente	Amin
39		$\beta$ -( $\beta$ -Chloräthyl-sulfonyl)- äthyl-amin
40		do.
41		do.
42		do.
43		do.
44		do.

Tabelle 2 (Fortsetzung)

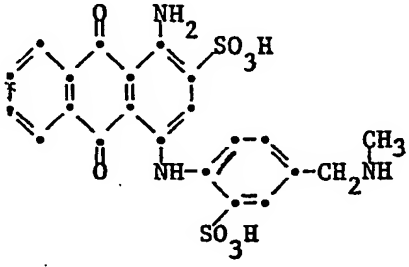
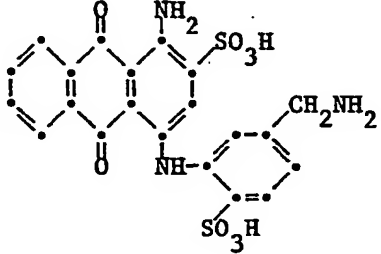
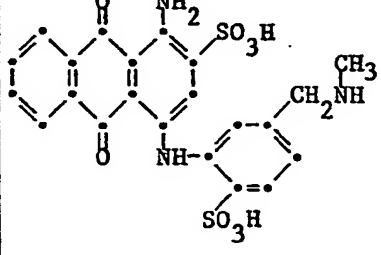
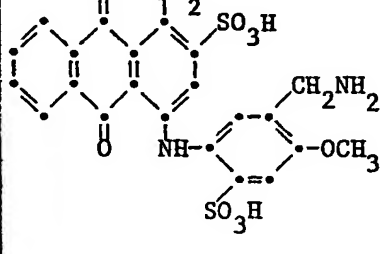
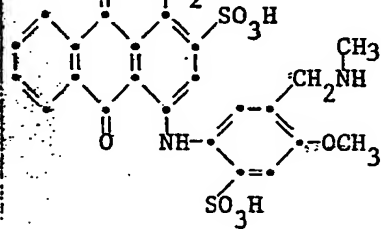
No.	Anthrachinonkomponente	Amin
45		$\beta$ -( $\beta$ -Chloräthyl-sulfonyl)- äthyl-amin
46		do.
47		do.
48		do.
49		do.

Tabelle 2 (Fortsetzung)

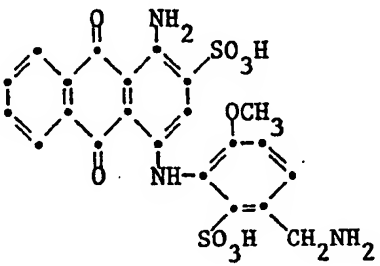
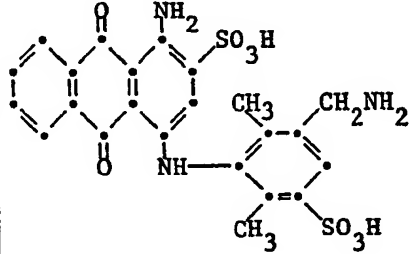
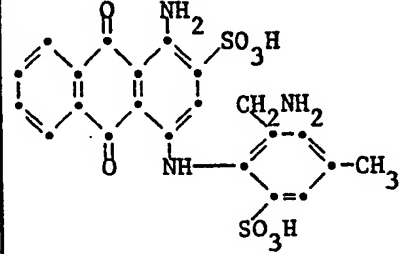
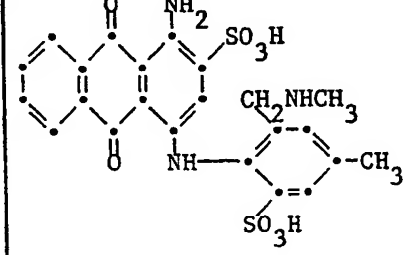
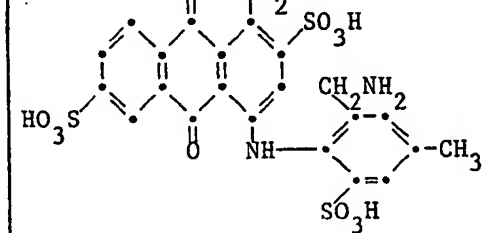
No.	Anthrachinonkomponente	Amin
50		$\beta$ -( $\beta$ -Chloräthyl-sulfonyl)- äthyl-amin
51		do.
52		do.
53		do.
54		do.

Tabelle 2 (Fortsetzung)

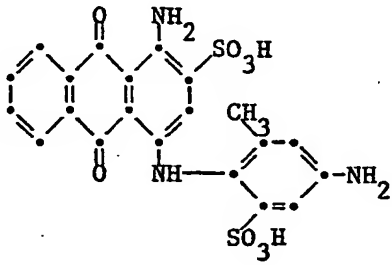
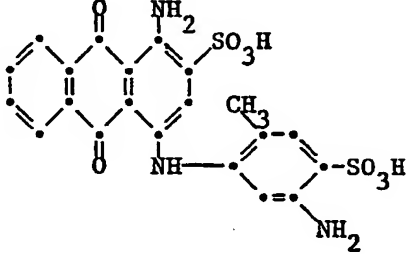
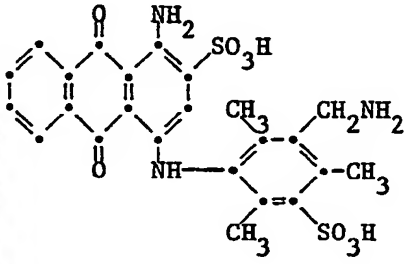
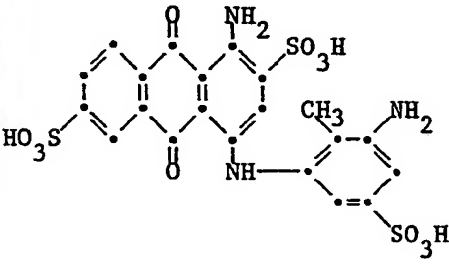
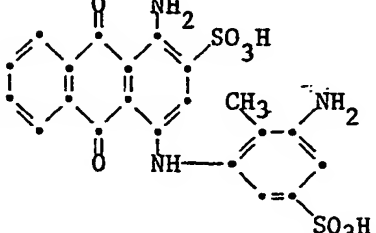
No.	Anthrachinonkomponente	Amin
55		$\beta$ -( $\beta$ -Chloräthyl-sulfonyl)- äthyl-amin
56		do.
57		do.
58		do.
59		do.

Tabelle 2 (Fortsetzung)

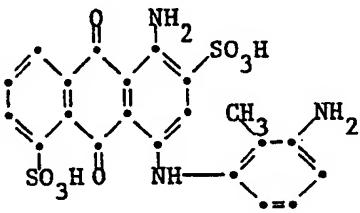
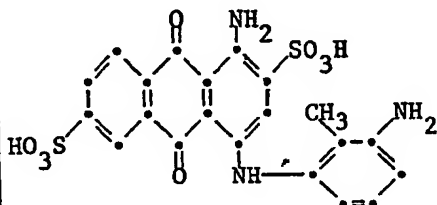
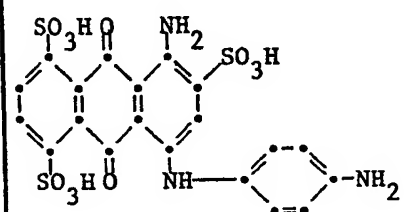
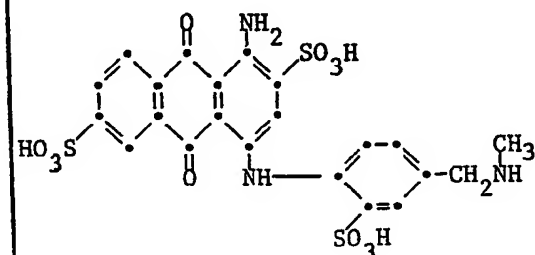
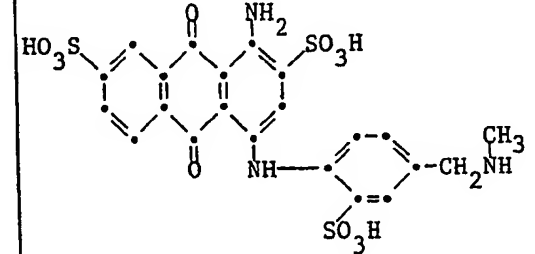
No.	..... Anthrachinonkomponente	Amin
60		$\beta$ -( $\beta$ -Chloräthyl-sulfonyl)- äthyl-amin
61		do.
62		do.
63		do.
64		do.



Tabelle 2 (Fortsetzung)

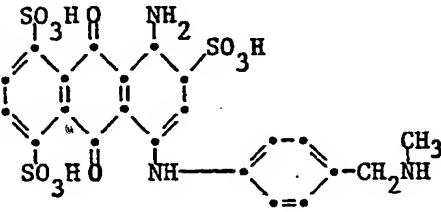
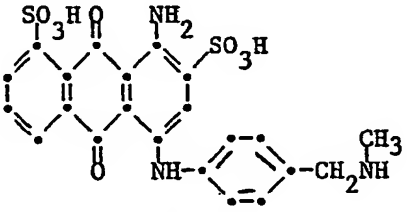
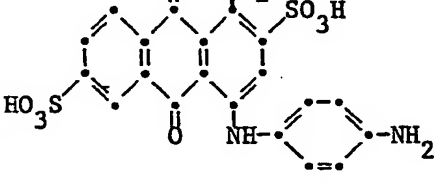
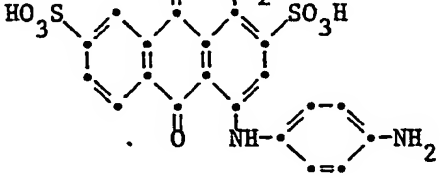
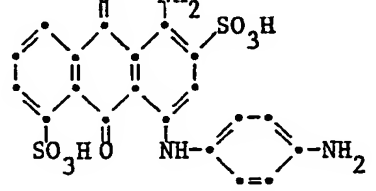
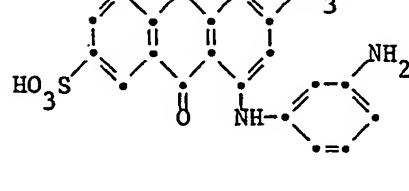
No.	Anthrachinonkomponente	Amin
65		<p><math>\beta</math>-(<math>\beta</math>-Chloräthyl-sulfonyl)- äthyl-amin</p>
66		do.
67		do.
68		do.
69		do.
70		do.

Tabelle 2 (Fortsetzung)

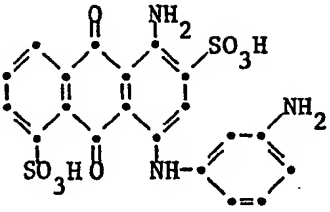
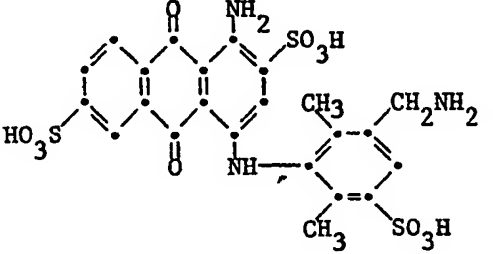
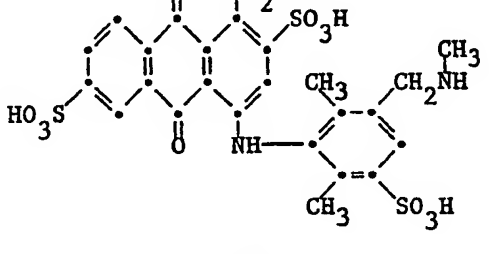
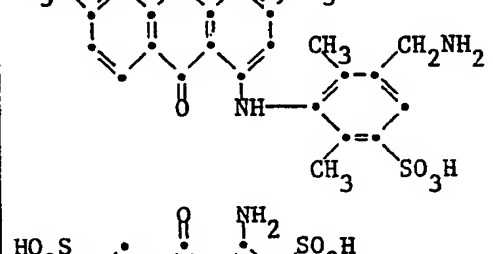
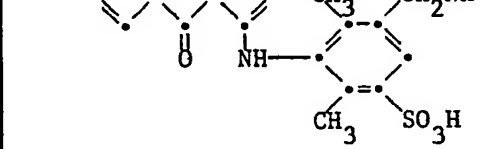
No.	Anthrachinonkomponente	Amin
71		<p><math>\beta</math>-(<math>\beta</math>-Chloräthyl-sulfonyl)- äthyl-amin</p>
72		<p>do.</p>
73		<p>do.</p>
74		
75		<p>do.</p>

Tabelle 2 (Fortsetzung)

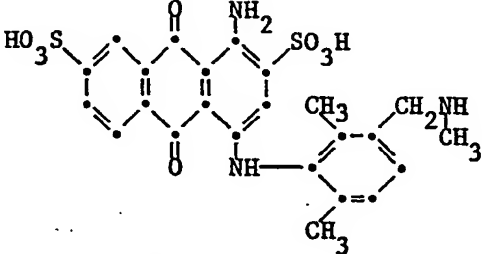
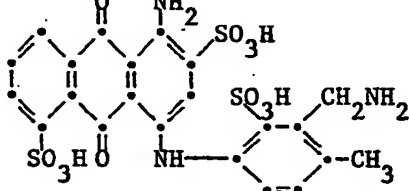
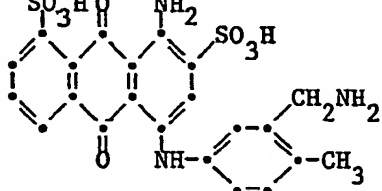
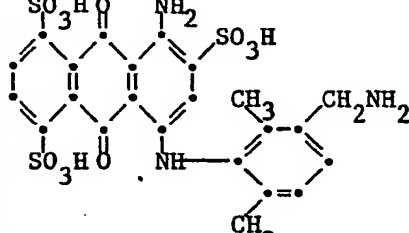
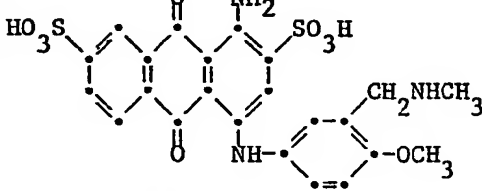
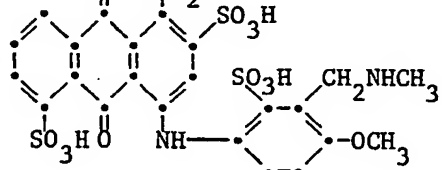
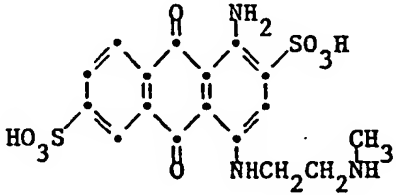
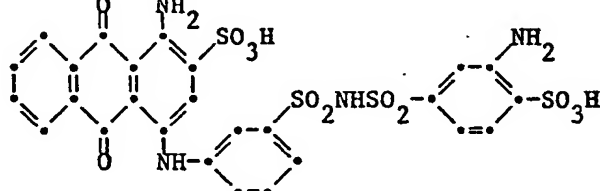
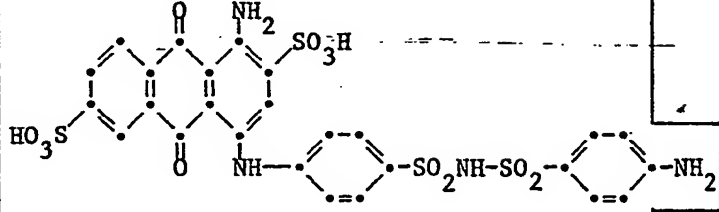
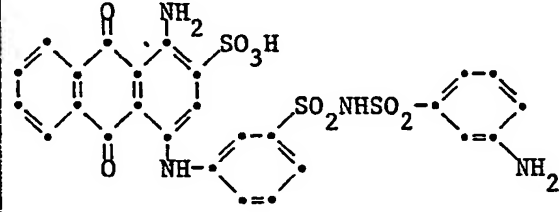
No.	Anthrachinonkomponente	Amin
76		$\beta$ -( $\beta$ -Chloräthyl-sulfonyl)- äthyl-amin
77		do.
78		do.
79		do.
80		do.
81		do.

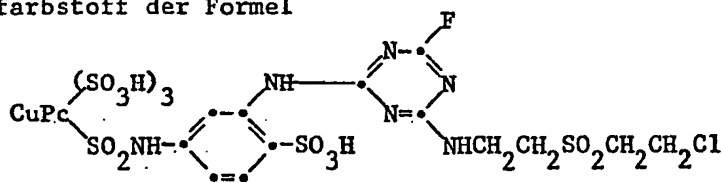
Tabelle 2 (Fortsetzung)

No.	Anthrachinonkomponente	Amin
82		$\beta$ -( $\beta$ -Chloräthyl-sulfonyl)- äthyl-amin
83		do.
84		do.
85		do.
86		do.

Tabelle 2 (Fortsetzung)

No.	Anthrachinonkomponente	Amin
87		β-(β-Chloräthyl-sulfonyl)-äthyl-amin
88		do.
89		do.
90		do.

Beispiel 91: 50,3 g des Farbstoffes 3-(3-Amino-4-sulföphenylamino-sulfonyl)-kupferphthalocyanin-3',3'',3'''-trisulfonsäure werden in 500 ml Wasser neutral gelöst. Bei 0-3°C lässt man unter Einhalten eines pH-Wertes von 6-7 7,1 g 2,4,6-Trifluor-1,3,5-triazin innert 30 Minuten zutropfen. Sobald keine freien Aminogruppen mehr nachweisbar sind, werden 10,8 g  $\beta$ -( $\beta$ -Chloräthyl-sulfonyl)-äthyl-amin-hydrochlorid eingetragen. Der pH-Wert wird während der Umsetzung mit 2N Natriumcarbonatlösung bei 5 gehalten und die Temperatur allmählich auf 20°C erhöht. Nach beendigter Kondensation wird der so erhaltene Reaktivfarbstoff der Formel



mit Natriumchlorid ausgesalzen, filtriert und getrocknet. Er stellt ein blaues, in Wasser mit türkisblauer Farbe lösliches Pulver dar, und färbt Baumwolle und Regeneratcellulose in türkisblauen Tönen

In analoger Weise erhält man weitere wertvolle türkisblaue Reaktivfarbstoffe, wenn man die in Spalte 2 der nachfolgenden Tabelle 7 genannten Aminophthalocyanin-Derivate gemäss den Angaben des Beispiels 353 mit 2,4,6-Trifluor-1,3,5-triazin kondensiert und anschliessend mit den in Spalte 3 genannten Aminen umsetzt.

Tabelle 3

No.	Aminophthalocyanin-Derivat	Amin
92		$\beta$ -( $\beta$ -Chloräthyl-sulfonyl)-äthyl-amin

Tabelle 3 (Fortsetzung)

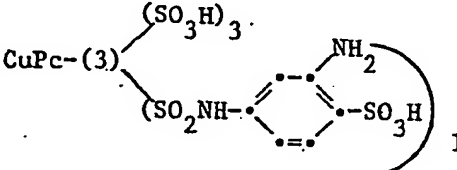
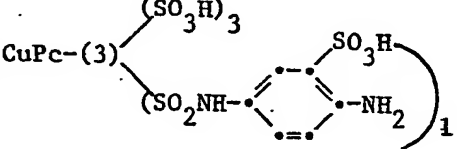
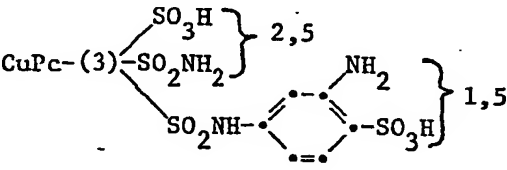
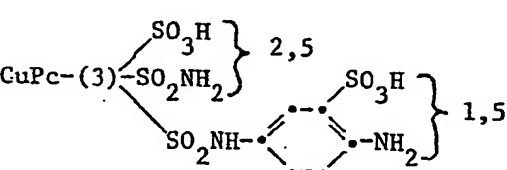
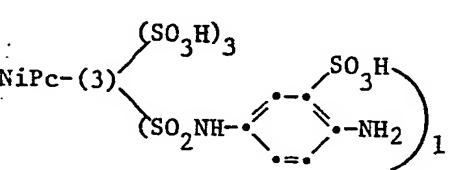
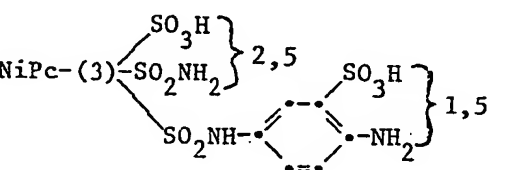
No.	Aminophthalocyanin-Derivat	Amin
93		Bis-[β-(β-chloräthyl-sulfonyl)-äthyl]-amin
94		β-(β-Chloräthyl-sulfonyl)-äthyl-amin
95		do.
96		do.
97		do.
98		do.

Tabelle 3 (Fortsetzung)

No.	Aminophthalocyanin-Derivat	Amin
99	$\text{CuPc-(4)} \left\{ \begin{array}{l} (\text{SO}_3\text{H})_3 \\ (\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_2-\text{SO}_3\text{H}) \end{array} \right\} 1$	$\beta$ -( $\beta$ -Chloräthyl-sulfonyl)-äthyl-amin
100	$\text{CuPc-(4)} \left\{ \begin{array}{l} (\text{SO}_3\text{H})_3 \\ (\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_2-\text{NH}_2) \end{array} \right\} 1$	do.
101	$\text{CuPc-(4)} \left\{ \begin{array}{l} \text{SO}_3\text{H} \\ \text{SO}_2\text{NH}_2 \end{array} \right\} 2,5$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_2-\text{NH}_2 \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array} \right\} 1,5$	do.
102	$\text{CuPc-(4)} \left\{ \begin{array}{l} \text{SO}_3\text{H} \\ \text{SO}_2\text{NH}_2 \end{array} \right\} 2,5$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_2-\text{SO}_3\text{H} \\ \text{NH}_2 \end{array} \right\} 1,5$	do.
103	$\text{NiPc-(4)} \left\{ \begin{array}{l} (\text{SO}_3\text{H})_3 \\ (\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_2-\text{NH}_2) \end{array} \right\} 1$	do.
104	$\text{NiPc-(4)} \left\{ \begin{array}{l} \text{SO}_3\text{H} \\ \text{SO}_2\text{NH}_2 \end{array} \right\} 2,5$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_2-\text{SO}_3\text{H} \\ \text{NH}_2 \end{array} \right\} 1,5$	do.



Tabelle 3 (Fortsetzung)

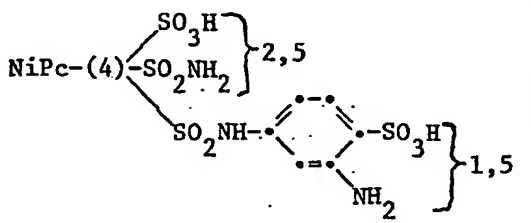
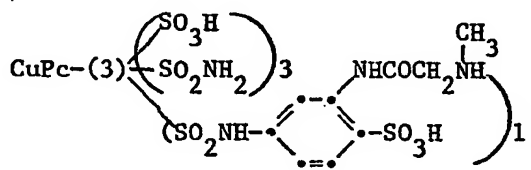
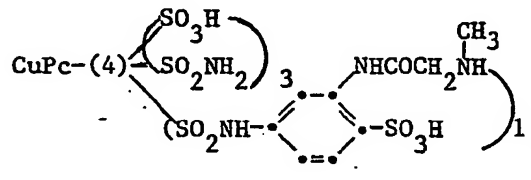
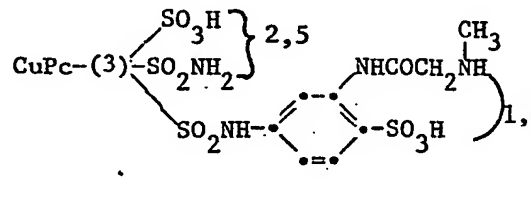
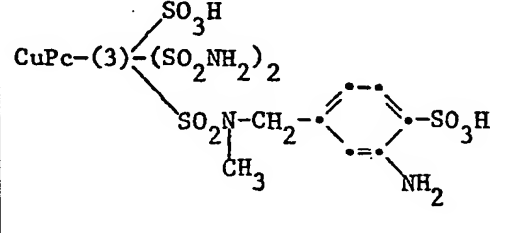
No.	Aminophthalocyanin-Derivat	Amin
105		$\beta$ -( $\beta$ -Chloräthyl-sulfonyl-äthyl-amin)
106		do.
107		do.
108		do.
109		do.

Tabelle 3 (Fortsetzung)

No.	Aminophthalocyanin-Derivat	Amin
110	$\text{CuPc-(3)} \begin{cases} (\text{SO}_3\text{Na})_2 \\ (\text{SO}_2\text{NH}_2)_1 \\ (\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_1 \end{cases}$	$\beta$ -( $\beta$ -Chloräthyl-sulfonyl-äthyl-amin)
111	$\text{CuPc-(3)} \begin{cases} (\text{SO}_3\text{Na})_2 \\ (\text{SO}_2\text{NH-CH}_3)_1 \\ (\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_1 \end{cases}$	do.
112	$\text{CuPc-(3)} \begin{cases} (\text{SO}_3\text{Na})_2 \\ (\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2)_1 \\ (\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_1 \end{cases}$	do.
113	$\text{CuPC-(3)} \begin{cases} (\text{SO}_3\text{Na})_2 \\ (\text{SO}_2\text{NH}_2)_1 \\ (\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_1 \\ \text{SO}_3\text{Na} \end{cases}$	do.
114	$\text{CuPc-(3)} \begin{cases} (\text{SO}_3\text{Na})_2 \\ (\text{SO}_2\text{NH}_2)_1 \\ (\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_1 \\ \text{NaOOC} \end{cases}$	do.

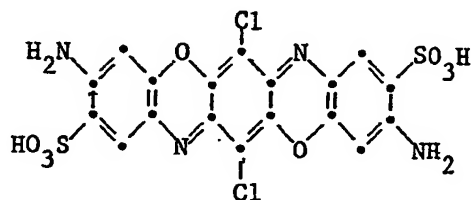
Tabelle 3 (Fortsetzung)

No.	Aminophthalocyanin-Derivat	Amin
115	$\text{CuPc-(3)} \begin{cases} (\text{SO}_3\text{Na})_2 \\ (\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2)_1 \end{cases}$	$\beta$ -( $\beta$ -Chloräthyl-sulfonyl-äthyl-amin)
116	$\text{NiPc-(3)} \begin{cases} (\text{SO}_3\text{Na})_2 \\ (\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2)_1 \end{cases}$	do.
117	$\text{NiPc-(3)} \begin{cases} (\text{SO}_3\text{Na})_2 \\ (\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2)_1 \end{cases}$	do.
118	$\text{CuPc-(4)} \begin{cases} (\text{SO}_3\text{Na})_2 \\ (\text{SO}_2\text{NH}_2)_1 \\ (\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2)_1 \end{cases}$	do.
119	$\text{CuPc-(3)} \begin{cases} (\text{SO}_3\text{K})_2 \\ (\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)_1 \end{cases}$	do.
120	$\text{CuPc-(3)} \begin{cases} (\text{SO}_3\text{K})_2 \\ (\text{SO}_2\text{NH}_2)_1 \\ (\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}-\text{CH}_3)_1 \end{cases}$	do.

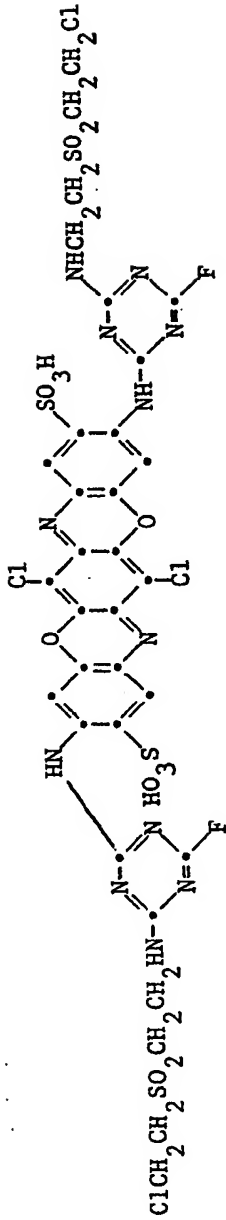
Tabelle 3 (Fortsetzung)

No.	Aminophthalocyanin-Derivat	Amin
121	$\text{CuPc-(3)} \begin{cases} (\text{SO}_3\text{K})_2 \\ (\text{SO}_2\text{NH}_2)_1 \\ (\text{SO}_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-H})_1 \\ \quad \quad \quad \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{cases}$	$\beta$ -( $\beta$ -Chloräthyl-sulfonyl-äthyl-amin
122	$\text{CuPc-(3)} \begin{cases} (\text{SO}_3\text{K})_2 \\ (\text{SO}_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-H})_1 \\ \quad \quad \quad \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{cases}$	do.
123	$\text{CuPc-(3)} \begin{cases} (\text{SO}_3\text{K})_2 \\ (\text{SO}_2\text{NH}_2)_1 \\ (\text{SO}_2\text{NH-(CH}_2)_4\text{-NH}_2)_1 \end{cases}$	do.
124	$\text{CuPc-(3)} \begin{cases} (\text{SO}_3\text{K})_2 \\ (\text{SO}_2\text{NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2)_1 \end{cases}$	do.
125	$\text{CuPc-(3)} \begin{cases} (\text{SO}_3\text{K})_2 \\ (\text{SO}_2\text{NH}_2)_1 \\ (\text{SO}_2\text{NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2)_1 \end{cases}$	do.
126	$\text{CuPc-(3)} \begin{cases} (\text{SO}_3\text{K})_2 \\ (\text{SO}_2\text{NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2)_1 \end{cases}$	do.
127	$\text{CuPc-(3)} \begin{cases} (\text{SO}_3\text{K})_2 \\ (\text{SO}_2\text{NH}_2)_1 \\ (\text{SO}_2\text{NH-(CH}_2)_3\text{-N-H})_1 \\ \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{cases}$	do.
128	$\text{CuPc-(3)} \begin{cases} (\text{SO}_3\text{K})_2 \\ (\text{SO}_2\text{NH-CH}_3)_1 \\ (\text{SO}_2\text{NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2)_1 \end{cases}$	do.

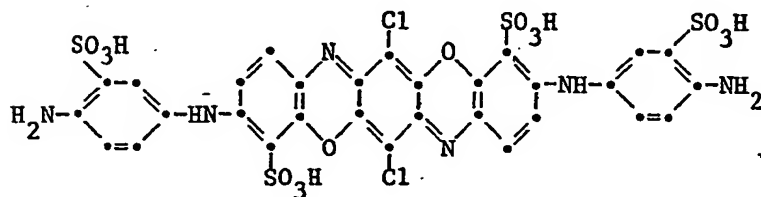
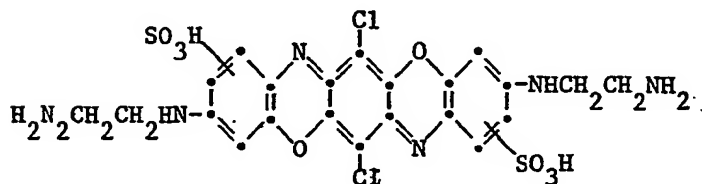
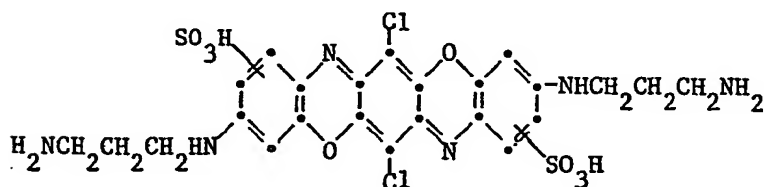
Beispiel 129: 5,5 g der nach den Angaben in der Deutschen Auslegeschrift 2 124 080 hergestellten Dioxazinverbindung der Formel



werden in 500 ml Wasser neutral gelöst. Bei 0°C werden 2,9 g 2,4,6-Trifluor-1,3,5-triazin eingetropft, wobei gleichzeitig 2N Natriumhydroxydlösung zugegeben wird, um den pH-Wert bei 5-6 zu halten. Nach Zugabe des 2,4,6-Trifluor-1,3,5-triazins rührt man noch 5 bis 10 Minuten nach und gibt dann 4,4 g  $\beta$ -( $\beta$ -Chloräthyl-sulfonyl)-äthyl-aminhydrochlorid zu. Man lässt die Temperatur auf 20°C ansteigen und hält dabei den pH bei 4,5-5,5 durch Zugabe von 2N Natriumcarbonatlösung. Die Acylierung ist beendet, wenn kein Alkali mehr verbraucht wird. Der Farbstoff wird durch Zugabe von Natriumchlorid abgeschieden. Nach dem Absaugen, Trocknen und Mahlen erhält man ein blaues Farbstoffpulver, das sich in Wasser mit blauer Farbe löst. In Form der freien Säure entspricht der Farbstoff der folgenden Formel



Wenn man nach den Angaben dieses Beispiels verfährt, jedoch anstelle des dort verwendeten Dioxazinfarbstoffes äquivalente Mengen eines der nachfolgend aufgeführten Dioxazin-Chromophore verwendet, so resultieren gleichfalls wertvolle Farbstoffe.



Ähnliche gute Farbstoffe erhält man, wenn man in den vorangegangenen Beispielen statt der dort angegebenen Amine eines der folgenden verwendet:

$\beta$ -( $\beta$ -Bromäthyl-sulfonyl)-äthyl-amin

$\beta$ -Vinylsulfonyl-äthyl-amin

$\gamma$ -( $\beta$ -Chloräthyl-sulfonyl)-propyl-amin

$\beta$ -( $\beta$ -Chloräthyl-sulfonyl)-äthyl-amin

$\delta$ -( $\beta$ -Chloräthyl-sulfonyl)-butyl-amin

N-Carboxymethyl-N- $\beta$ -( $\beta$ -chloräthyl-sulfonyl)-äthyl-amin

N- $\gamma$ -Chlorpropyl-N- $\beta$ -( $\beta$ -chloräthyl-sulfonyl)-äthyl-amin

Bis-[ $\beta$ -( $\beta$ -chloräthyl-sulfonyl)-äthyl]-amin

N- $\beta$ -Sulfatoäthyl-N- $\gamma$ -( $\beta$ -chloräthyl-sulfonyl)-propyl-amin

N- $\beta$ -Carboxyäthyl-N- $\gamma$ -( $\beta$ -chloräthyl-sulfonyl)-propyl-amin

N- $\beta$ -Sulfatoäthyl-N- $\beta$ -( $\beta$ -chloräthyl-sulfonyl)-äthyl-amin  
 $\alpha$ -( $\beta$ -Chloräthyl-sulfonyl)-isopropyl-amin  
N-Methyl-N- $\beta$ -( $\beta$ -chloräthyl-sulfonyl)-äthyl-amin  
N-o-Methylphenyl-N- $\beta$ -( $\beta$ -chloräthyl-sulfonyl)-äthyl-amin  
Bis-[ $\delta$ -( $\beta$ -chloräthyl-sulfonyl)-butyl-amin  
N-Butyl-N- $\beta$ -( $\beta$ -chloräthyl-sulfonyl)-äthyl-amin  
N-Phenyl-N- $\beta$ -( $\beta$ -chloräthyl-sulfonyl)-äthyl-amin  
N-p-Chlorphenyl-N- $\beta$ -( $\beta$ -chloräthyl-sulfonyl)-äthyl-amin  
N-Aethyl-N- $\beta$ -( $\beta$ -chloräthyl-sulfonyl)-äthyl-amin  
N-m-Sulfophenyl-N- $\beta$ -( $\beta$ -chloräthyl-sulfonyl)-äthyl-amin  
 $\beta$ -( $\beta$ -Chloräthyl-sulfonyl)-isobutyl-amin  
Bis-[ $\gamma$ -( $\beta$ -Chloräthyl-sulfonyl)-propyl]-amin

#### Färbevorschrift I

2 Teile des gemäss Beispiel 1 erhaltenen Farbstoffes werden unter Zusatz von 0,5 Teilen m-nitrobenzolsulfonsaurem Natrium in 100 Teile Wasser gelöst. Mit der erhaltenen Lösung wird ein Baumwollgewebe imprägniert, so dass es um 75% seines Gewichtes zunimmt, und dann getrocknet.

Danach imprägniert man das Gewebe mit einer 20°C warmen Lösung, die pro Liter 5 Gramm Natriumhydroxyd und 300 Gramm Natriumchlorid enthält, quetscht auf 75% Gewichtszunahme ab, dämpft die Färbung während 30 Sekunden bei 100 bis 101°C, spült, seift während einer Viertelstunde in einer 0,3%-igen kochenden Lösung eines ionenfreien Waschmittels, spült und trocknet.

#### Färbevorschrift II

2 Teile des gemäss Beispiel 1 erhältlichen Farbstoffes werden in 100 Teile Wasser gelöst.

Die Lösung gibt man zu 1900 Teilen kaltem Wasser, fügt 60 Teile Natriumchlorid zu und geht mit 100 Teilen eines Baumwollgewebes in dieses Färbebad ein.



Man steigert die Temperatur auf 40°C, wobei nach 30 Minuten 40 Teile kalzinierte Soda und nochmals 60 Teile Natriumchlorid zugegeben werden. Man hält die Temperatur 30 Minuten auf 40°C, spült und seift dann die Färbung während 15 Minuten in einer 0,3%-igen kochenden Lösung eines ionenfreien Waschmittels, spült und trocknet.

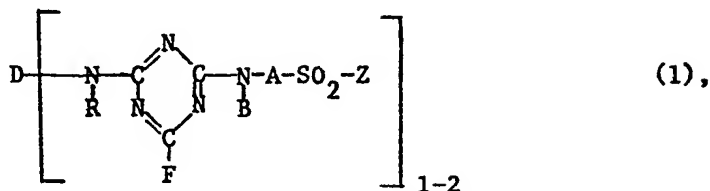
#### Druckvorschrift

2 Teile des gemäss Beispiel 1 hergestellten Farbstoffes werden unter schnellem Rühren in 100 Teile einer Stammverdickung, enthaltend 45 Teile 5%-ige Natriumalginatverdickung, 32 Teile Wasser, 20 Teile Harnstoff, 1 Teil m-nitrobenzolsulfonsaures Natrium sowie 2 Teile Natriumcarbonat, eingestreut.

Mit der so erhaltenen Druckpaste bedruckt man ein Baumwollgewebe auf einer Rouleauxdruckmaschine, trocknet und dämpft den erhaltenen bedruckten Stoff 2 bis 8 Minuten bei 100°C in gesättigtem Dampf. Das bedruckte Gewebe wird dann in kaltem und heissem Wasser gründlich gespült, wobei sich die nicht chemisch fixierten Anteile sehr leicht von der Faser entfernen lassen, und anschliessend getrocknet.

Patentansprüche

## 1. Reaktivfarbstoffe der Formel



worin D der Rest eines organischen Farbstoffes der Anthrachinon-, Phthalocyanin-, Formazan-, Azomethin-, Dioxazin-, Phenazin-, Triphenylmethan-, Xanthen-, Thioxanthon-, Nitroaryl-, Naphthochinon-, Pyrenchinon- oder Perylentetracarbid-Reihe, R Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C<sub>1-4</sub>-Alkyl, A C<sub>2-6</sub>-Alkylen, Z β-Halogenäthyl oder Vinyl und B Wasserstoff oder der Rest eines gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffs ist.

2. Reaktivfarbstoffe gemäss Anspruch 1, worin D, R, A und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, und B Wasserstoff oder C<sub>1-4</sub>-Alkyl ist.

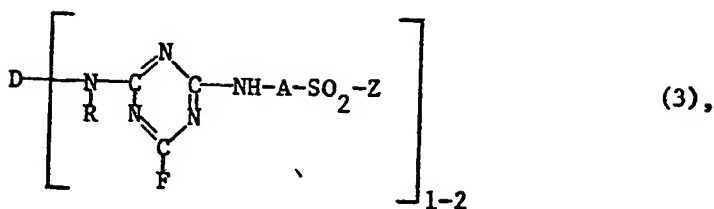
3. Reaktivfarbstoffe gemäss Anspruch 1, worin D, R, A und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, und B ein Rest der Formel



ist, worin A und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

4. Reaktivfarbstoffe gemäss Anspruch 1, worin D, R, Z und B die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, und A Äthylen ist.

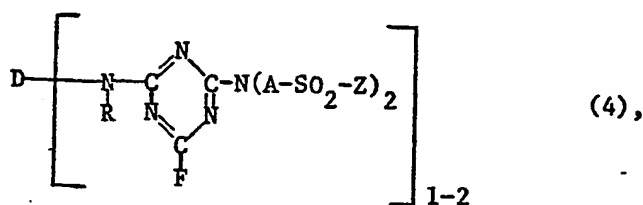
5. Reaktivfarbstoffe gemäss Anspruch 2, der Formel



worin D und Z die in Anspruch 2 angegebenen Bedeutungen haben, R Wasserstoff, Methyl oder Aethyl, und A C<sub>2-4</sub>-Alkylen ist.

6. Reaktivfarbstoffe gemäss Anspruch 5, worin A Aethylen ist.

7. Reaktivfarbstoffe gemäss Anspruch 3, der Formel



worin D und Z die in Anspruch 3 angegebenen Bedeutungen haben, R Wasserstoff, Methyl oder Aethyl, und A C<sub>2-4</sub>-Alkylen ist.

8. Reaktivfarbstoffe gemäss Anspruch 7, worin A Aethylen ist.

9. Reaktivfarbstoffe gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, worin D der Rest eines Formazanfarbstoffes ist.

10. Reaktionfarbstoffe gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, worin D der Rest eine Anthrachinon- oder Phthalocyaninfarbstoffes ist.

11. Reaktivfarbstoffe gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, worin D der Rest eines Dioxazinfarbstoffes ist.

12. Verfahren zur Herstellung von Reaktivfarbstoffen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man organische Farbstoffe der Formel



oder Farbstoffvorprodukte mit mindestens einem Aequivalent 2,4,6-Trifluor-1,3,5-triazin der Formel



kondensiert, und das Kondensationsprodukt mit mindestens einem Aequivalent eines Amins der Formel



zu einem Reaktivfarbstoff der Formel (1) kondensiert, wobei D, R, A, Z und B in den Formeln (5) und (7) die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, und dass man im Falle der Verwendung von Farbstoffvorprodukten, diese in die gewünschten Endfarbstoffe umwandelt.

13. Verwendung der Reaktivfarbstoffe gemäss den Ansprüchen 1 bis 11 bzw. der gemäss Anspruch 12 erhaltenen Reaktivfarbstoffe zum Färben und Bedrucken.

14. Verwendung gemäss Anspruch 13 zum Färben von Cellulosefasern.



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(19)

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 070 807  
A3

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 82810306.9

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: C 09 B 62/503  
C 09 B 62/04, D 06 P 3/66

(22) Anmeldetag: 15.07.82

(30) Priorität: 21.07.81 CH 4765/81

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
26.01.83 Patentblatt 83/4

(88) Veröffentlichungstag des später  
veröffentlichten Recherchenberichts: 13.04.83

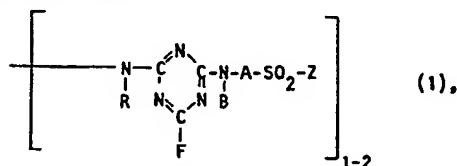
(84) Benannte Vertragsstaaten:  
CH DE FR GB LI

(71) Anmelder: CIBA-GEIGY AG  
Patentabteilung Postfach  
CH-4002 Basel(CH)

(72) Erfinder: Seiler, Herbert, Dr.  
Leimgrubenweg 60  
CH-4125 Riehen(CH)

(54) Reaktivfarbstoffe, deren Herstellung und Verwendung.

(57) Verbindungen der Formel



worin D der Rest eines organischen Farbstoffes der Anthra-  
chinon-, Phthalocyanin-, Formazan-, Azomethin-, Dioxazin-,  
Phenazin-, Triphenylmethan-, Xanthen-, Thioxanthon-, Ni-  
troaryl-, Naphthochinon-, Pyrenchinon- oder Perylentetracar-  
bimid-Reihe, R Wasserstoff oder gegebenenfalls substituier-  
tes C<sub>1-4</sub>-Alkyl, A C<sub>2-6</sub>-Alkyl, Z β-Halogenäthyl oder Vinyl  
und B Wasserstoff oder der Rest eines gegebenenfalls  
substituierten Kohlenwasserstoffs ist, ihre Verwendung zum  
Färben und Bedrucken cellulosehaltiger und stickstoffhalti-  
ger Materialien.

Verfahren zu ihrer Herstellung.

EP 0 070 807 A3



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0000807  
Nummer der Anmeldung

EP 82 81 0306

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. <sup>3</sup> )
X	FR-A-2 346 418 (CASSELLA)  * Patentansprüche 1,2,6-12,14-18,24,27; Seite 2, Absatz 1 und Zeile 23 *  -----	1-10, 12-14	C 09 B 62/503 C 09 B 62/04 D 06 P 3/66
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. <sup>3</sup> )
			C 09 B 62/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 13-12-1982	Prüfer GINESTET M.E.J.
<div><div><p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p><p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</p><p>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</p><p>A : technologischer Hintergrund</p><p>O : mündliche Offenbarung</p><p>P : Zwischenliteratur</p><p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p></div><div><p>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p><p>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</p><p>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p><p>&amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p></div></div>			

EPA Form 1503 03/82

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USP 11)**